



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Numéro de publication : **0 438 329 A1**

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑳ Numéro de dépôt : 91400030.2

⑤① Int. Cl.⁵ : **C07C 37/20, C07C 39/08**

㉔ Date de dépôt : 09.01.91

③① Priorité : 19.01.90 FR 9000814

④③ Date de publication de la demande :
24.07.91 Bulletin 91/30

⑧④ Etats contractants désignés :
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE

⑦① Demandeur : RHONE-POULENC CHIMIE
25, quai Paul Doumer
F-92408 Courbevoie Cédex (FR)

⑦② Inventeur : Doussain, Claude
2, rue Louis Girardet
F-69190 Saint-Fons (FR)
Inventeur : Gubelmann, Michel
39, boulevard des Belges
F-69006 Lyon (FR)
Inventeur : Tirlé, Philippe-Jean
40, boulevard Kennedy
F-69600 Oullins (FR)

⑦④ Mandataire : Dutruc-Rosset, Marie-Claude et
al
RHONE-POULENC CHIMIE Service Brevets
Chimie 25, Quai Paul Doumer
F-92408 Courbevoie Cédex (FR)

⑤④ Procédé de C-Alkylation de L'hydroquinone et de ses monoéthers.

⑤⑦ La présente invention concerne la C-alkylation de l'hydroquinone ou de ses monoéthers par réaction en phase vapeur avec un alcanal en présence d'un catalyseur solide.

Plus précisément, elle consiste en ce que l'on fait réagir en phase vapeur l'hydroquinone ou l'un de ses monoéthers d'alkyle de 1 à 4 atomes de carbone ou de cyclohexyle, avec un alcanal inférieur en présence d'au moins un oxyde métallique.

Parmi les alkylhydroquinones, un composé très intéressant est la méthylhydroquinone, servant à préparer le diacétate de méthylhydroquinone, composé utilisé comme monomère dans la synthèse de polymères thermotropes.

EP 0 438 329 A1

Le tableau ci-après rassemble les résultats obtenus.

| ESSAIS | CATALYSEUR | TT % HQ | RT % MeHQ | RT % Me2HQ | RT % MeBZQ |
|-----------|-----------------|------------|--------------|---------------|---------------|
| Témoin | billes de verre | 10 | 1 | 0 | 0 |
| Exemple 1 | Cr2O3 | 42 | 51 | 4 | 4 |
| Exemple 2 | Zr2O3 | 40 | 46 | 3 | 3 |
| Exemple 3 | La2O3 | 61 | 29 | 10 | 1 |
| Exemple 4 | MgO | 60 | 31 | 7 | 0 |
| Exemple 5 | MgO | 61 | 29 | 6 | 0 |

Abréviations utilisées dans le tableau :

- TT % HQ : taux de transformation (en %) de l'hydroquinone
- RT % MeHQ : rendement en méthylhydroquinone par rapport à l'hydroquinone transformée
- RT % Me2HQ : rendement en diméthylhydroquinone par rapport à l'hydroquinone transformée
- RT % MeBZQ : rendement en méthylbenzoquinone par rapport à l'hydroquinone transformée

Revendications

1. Procédé de C-alkylation de l'hydroquinone et de ses monoéthers, caractérisé en ce que l'on fait réagir en phase vapeur l'hydroquinone, ou l'un de ses monoéthers d'alkyle de 1 à 4 atomes de carbone ou de cyclohexyle, avec un alcanal inférieur en présence d'au moins un oxyde métallique.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise comme monoéthers de l'hydroquinone, les monoéthers méthyliques, éthyliques, isopropyliques ou cyclohexyliques.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'alcanal inférieur est choisi parmi le méthanal, l'éthanal, le propanal, le butanal.
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'alcanal est le méthanal.
5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les oxydes métalliques servant de catalyseurs sont des oxydes acides, amphotères ou basiques, simples ou mixtes ou des mélanges de ces différents oxydes.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'oxyde métallique acide ou amphotère, est choisi parmi les oxydes simples comme l'oxyde de silicium (silice), l'oxyde d'aluminium (alumine), le dioxyde de titane, le dioxyde de zirconium, l'oxyde stannique, l'oxyde arsénieux, l'oxyde de plomb II, l'oxyde de bismuth III, l'oxyde de vanadium V, l'oxyde d'antimoine V, le dioxyde de thorium, l'oxyde de chrome VI, l'oxyde de molybdène VI.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'oxyde métallique basique, est choisi parmi l'oxyde de magnésium, l'oxyde de lanthane, l'oxyde de zinc, l'oxyde de chrome, l'oxyde de cuivre, l'oxyde d'aluminium (alumine).
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'oxyde métallique est choisi parmi les zéolites ou tamis moléculaires sous leur forme silicoaluminates de métaux alcalins et préférentiellement de silicoaluminates de sodium ou de césium.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que les zéolites sont de type faujasite.
10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le rapport molaire alcanal inférieur/diphénol se situe à des valeurs de 0,05 à 10 et de préférence de 0,5 à 5.
- 5 11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la température à laquelle est conduit le procédé se situe entre 200°C et 500°C et de préférence entre 300°C à 450°C.
- 10 12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que la réaction est conduite en continu dans un réacteur tubulaire comportant le catalyseur solide disposé en lit fixe.
13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que le diphénol et l'alcanal sont introduits séparément ou en mélange dans le réacteur.
- 15 14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que le diphénol et l'alcanal sont introduits dans le réacteur avec un diluant inerte qui est un solvant du diphénol et de l'alcanal.
15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que le solvant est choisi parmi les éthers et l'eau.
- 20 16. Procédé selon l'une des revendications 14 et 15, caractérisé en ce que le solvant est choisi parmi les éthers diméthyliques ou diéthylliques dérivant de l'oxyde d'éthylène ou de l'oxyde de propylène tels que le diméthyléther de l'éthylèneglycol (ou diméthoxy-1,2 éthane), le diéthyléther de l'éthylèneglycol (ou diéthoxy-1,2 éthane), le diméthoxy-1,5 oxa-3 pentane, le diéthoxy-1,5 oxa-3 pentane, le diméthoxy-1,8 dioxy-3,6 octane, le diméthoxy-1,11 trioxa-3,6,9 undécane, le diméthoxy-1,2 méthyl-1 éthane, le diméthoxy-1,5 diméthyl-1,4 oxa-3 pentane, le diméthoxy-1,8 triméthyl-1,4,7 dioxo-3,6 octane.
- 25 17. Procédé selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que l'on utilise un gaz vecteur, comme l'azote ou l'hydrogène ou un mélange des 2 gaz, pour faciliter le transfert des réactifs dans le réacteur.

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 91 40 0030

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | | |
|---|---|---|--|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | Revendication concernée | CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. C.I.S.) |
| A | FR-A-2 561 641 (RHONE-POULENC SANTE) * Revendication 1 * | 1 | C 07 C 37/20 C 07 C 39/08 |
| A | US-A-3 772 393 (HUNTER) * Colonne 4, lignes 55-63; colonne 6, exemple I * | 1,8 | |
| | | | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. C.I.S.) |
| | | | C 07 C 37/00 |
| Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications | | | |
| Lieu de la recherche LA HAYE | | Date d'achèvement de la recherche 16-04-1991 | Examinateur KLAG M. J. |
| <p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p> | | | |

EPO FORM 1503 (3.82) (P0402)